

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—97528

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 7/02

識別記号

庁内整理番号  
7106—4G

④ 公開 昭和59年(1984) 6月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 結晶アルミナの製造方法

⑫ 特 願 昭58—154742

⑬ 出 願 昭58(1983) 8月24日

優先権主張 ⑬ 1982年 8月24日 ⑬ スイス(C  
H) ⑬ 5029/82—2

⑭ 発 明 者 テイベリウ・ミツラー  
スイス国ツエーハー—8200シャ  
ツフハウゼン・ホーレンバウム  
シュトラセ90

⑭ 発 明 者 ベルンハルト・シュペアズ

ドイツ連邦共和国デー—6720シ  
ユペアー・ペーター・ローゼガ  
ーヴエーク6

⑭ 発 明 者 ベルント・シユレーダー  
ドイツ連邦共和国デー—5000ケ  
ルン・シユペアー・シュトラセ  
9

⑮ 出 願 人 スイス・アルミニウム・リミテ  
ッド

スイス国シツピス(番地なし)

⑯ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

結晶アルミナの製造方法

2. [ 特許請求の範囲 ]

- (1) ホウ素および/またはフッ素を含有する化合物形態の酸化剤添加のもとに  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への転移に要する以上の温度まで水酸化アルミニウム  $\text{Al}(\text{OH})_3$  をか焼することによつて結晶アルミナ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を製造する方法において、水酸化アルミニウムが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を基準とする比率で 0.1 重量% 以下好ましくは 0.05 重量% 以下の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度をもち、かつアンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ ) を含む酸化剤を添加されていることを特徴とする結晶アルミナの製造方法。
- (2) ホウ素および/またはフッ素を含有する化合物の少なくとも 1 つがアンモニウムを含むことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の結晶アルミナの製造方法。
- (3) ホウ素およびフッ素を含有する化合物が  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  であることを特徴とする特許請求の範

囲第(2)項記載の結晶アルミナの製造方法。

- (4) アンモニウム含有酸化剤が、0.03—1.0 重量% の濃度となる量で水酸化アルミニウムに添加されることを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項の 1 つに記載の結晶アルミナの製造方法。
- (5) 水酸化アルミニウムが第一工程で予備乾燥され、第二工程で酸化剤として作用する 1 つまたは 2 つ以上の化合物添加後にか焼処理に供されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項の少なくとも 1 つに記載の結晶アルミナの製造方法。
- (6) 第一工程が好ましくは 200° ないし 550 °C の温度範囲、特に好ましくは 400° ないし 550 °C の温度範囲で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項に記載の結晶アルミナの製造方法。
- (7) 前記第二工程におけるか焼処理の時間が約 1.5 ないし 4.5 時間であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項または第(6)項に記載の結晶

アルミナの製造方法。

- (8) 少なくとも80%の結晶が1ないし10 $\mu$ m、好ましくは3ないし8 $\mu$ mの大きさであり、かつD/Hの比がせいぜい2を示すものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項の少なくとも1つに記載の方法によつて製造された結晶アルミナ $\alpha$ - $Al_2O_3$ 。
- (9) 結晶が本質的に等軸晶系であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項に記載の結晶アルミナ $\alpha$ - $Al_2O_3$ 。
- (10) 用途がラップ仕上剤およびつや出し研磨剤であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項または第(9)項に記載の結晶アルミナ。
- (11) 用途が特に耐火物工業におけるセラミック特にオキシセラミック製品用の原料であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項または第(9)項に記載の結晶アルミナ。

### 3. [発明の詳細な説明]

#### 産業上の利用分野

本発明は、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ を

この関連で、特に効果的な酸化剤は $NaF$ 、 $CaF_2$ 、 $AlF_3$ 、 $Na_3AlF_6$  および $X(BF_4)_n$ である。ここで $X$ は金属元素で特に1または2の原子価をもつた元素を表わし、 $n$ は $X$ の原子価を考慮に入れたバランス値である。ドイツ特許出願公告第1159418号によれば、炉雰囲気内の1%未満のフッ化水素ガスは同じ効果をもつとされている。

この方法でつくられたアルミナは常に個々の粒子がC軸に垂直な長い寸法を有する板状をなしている。

一定時間当りの処理量または加熱量そしてフッ素化合物の種類や量によつて、 $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転移温度およびその結晶の大きさや形状は制限された範囲内で変化しうる。しかしながら、これまでこの方法では等軸晶系の $\alpha$ -アルミナ(コランダム)結晶をつくることはできなかった。

等軸晶系(しばしば同様の同軸系、立方晶系、球系、多面体系等の附も用いられる)のアルミナ結晶とは、結晶学上のC軸に垂直な径DとC軸に

$\alpha$ - $Al_2O_3$ への転移温度以上にまでか焼し、かつ酸化剤としてホウ素および/またはフッ化物を含む化合物を添加することを含む結晶アルミナの製造方法に関する。

#### 従来技術

アルミナは通常パイヤー法を用い、大規模につくられる。この方法ではボーキサイトが酸性ソーダ溶液中で溶解され、次いで結晶化工程を経て100 $\mu$ mまでの大きさの凝集体形状の水酸化アルミニウムが得られるものである。水酸化アルミニウムはロータリーキルンまたは流動床式炉内での加熱によつてアルミナに転化される。この方法ではできるだけ完全に $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転換が行なわれるようにすべての努力が払われる。この転換は約1200℃から、確実にはそれ以上の高い温度で行なわれる。少量のいわゆるか焼剤すなわち酸化剤の添加によりその処理温度での $\alpha$ -酸化アルミニウムへの転移および結晶成長が促進され、そして/または転移温度が低下するものである。

平行な高さHとの比が1に近い結晶であると理解されるべきである。

か焼酸化アルミニウムを扱う工業における多くの用途のためには、 $\alpha$ -酸化アルミニウムが通常的にもつ著しい板状性によつて育たれるこの原料の不利点を、その性質を等軸晶系物質のそれに近づけるように変えることによつて克服しておく必要がある。

表面調整、特にポリマー、非鉄金属および貴金属、ガラスおよび半導体物質のような柔らかくあるいは脆い物質をつや出し研磨する場合には、内部にくいこむような傷(たとえば調整剤の鋭いエッジのある薄い小板状結晶によつてつくられるような傷)の発生を極力さける努力が一般には行われている。このような高さに対する径の比D/Hの大きい結晶のもつ今1つの不利点は、研磨用化合物として特にラップ仕上およびつや出し研磨用に用いられる場合、結晶が容易に破壊し、不規則形状のカンテイングエッジを形成することである。したがつて、例えばすべての結晶粒子が、本来の結

晶形態および特定のカットエッジの高い割合にもとづく、一定のカット形状を有するような単結晶粒子になつてもそれがもつ所望の利点がある程度失われてしまう。

上記した理由のため、水酸化アルミニウムのか焼によつてつくられたアルミナ製品はこれまで表面処理技術の領域での用途、たとえば光学の分野での用途を見出し得なかつたものである。

米国特許第4193768号ではコランダム結晶の製造方法が提案されている。この提案はコランダム結晶の微小核を初めの酸化アルミニウム水和物と混合し、次いでコランダムの微小核の上にコランダムを析出させるため出来た混合物を水熱処理し、コランダムの微小粒子を必要な大きさにまで成長させようとするものである。この方法は確かに上記の目的に適した良好な結晶をつくるものであるが、非常に複雑でそれ故経済的なものではない。

#### 発明の開示

それ故に本発明の目的は、特に製造が経済上魅

力的なものであり、その少なくとも80%の結晶が高々2好ましくは1という高さに対する径の比D/Hを有し、そして1~10 $\mu$ m好ましくは3~8 $\mu$ mの大きさを有する主要結晶からなるところの有利な酸化アルミニウムをつくることである。

この目的は、特許請求の範囲第(1)項に記載の本発明の方法によつて達成される。

本製品は、本質的に等軸晶系の形態をなすものとして特徴づけられたものであり、特にその形態上斜方晶系の形状を生成する類似方法によつてつくられる酸化アルミニウムとは異なっている(第2図参照)。

本発明のこれ以上の利点、特徴および詳細は、本発明の実施態様についての以下の記述、および本発明の方法における一連の工程を図解的に示した第1図と本製品の詳細な工程についての実施例の助けによつて明らかになる。

本方法は、1つまたは2つの工程で実施され得る。後者の場合、酸化剤の添加は第1工程の予備乾燥品と混合することで行なわれるか、あるいは

第2工程で炉への直接添加ということで行なわれる。添加が炉へ直接に行なわれる場合には、この添加は向流および/または併流で、すなわちロータリーキルンを用いるときは第1工程からの製品が炉内に供給される側で、および/またはバーナー個所で行なわれる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関し0.1%というNa<sub>2</sub>O濃度をもつ酸化アルミニウムはサイロ10に入れられ、酸化剤物質はサイロ11に入れられる。2工程方法では水酸化物はドライヤー20に通され、そこでその結晶水分の大部分が除去される。ドライヤーを出た中間製品は酸化剤と共に炉21に通される。炉21からの製品は上記した結晶形態をもつた凝集コランダムからなっている。この凝集した粒子は、たとえば粉砕機30、篩31および風流分離機32のような通常手段による分粒により凝集状態を解かれいろいろな単結晶部分40に破碎される。

ドライヤー20における脱水のための温度は、あまり重要なものではない。しかしながら約200

℃以上であるべきで、可能なら550℃を越えないようにする。さもなければ膨大な製品の再組織化が始まることになる。最も好適な温度範囲は大体250ないし500℃の間である。水酸化アルミニウムのドライヤー内を通過する最も好ましい時間は250℃で約3.5時間で、500℃では約1時間である。

ドライヤー20を出た中間製品への酸化剤の添加は、たとえば不連続的に特定量の酸化剤と適当な量の中間製品とをミキサー内で強く混合するように行なうか、炉に入る中間製品に対し計量した量でもつて連続的に供給するかして行なう。この後者の方法でも製品の質が低下することはない。

他方、中間製品の湿度を大巾に下げること、あるいは中間製品をそのまま貯えて完全に常温まで冷却してしまうことは不利である。このような場合、最終製品は時々乳白色の曇った結晶となる。

炉21はその種類または大きさに関して、特別な要求事項はない。効率上ロータリーキルンは、バーナー個所の最高温度はせいぜい約1400℃

で、入口個所での最高温度は約700℃という方法で操業される。炉長および／または回転速度は処理物が約1.5ないし4.5時間で炉内を通過するのに必要な寸法にすべきである。

鋳化剤が直接添加される、すなわち本方法の単一工程操業における添加が行なわれる場合、ドライヤー20からの中間製品と鋳化剤との十分な混合は、炉入口から1メートル以内のところで行なわれる、すなわち終端の製品は常に均一になっている。

すでに上述したように、鋳化剤は水酸化アルミニウムとともにドライヤー20に添加され、次いでか焼炉21に送られるという方法によつても有効である。この操業形態は単一の加熱設備を用いた通常方法に相当するが、強い水蒸気雰囲気がつくられる領域がドライヤーを採用することによつて著しく減少するところに違いがある。

#### 実施例

0.1～0.03%の $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3$  に関して)を含む酸化アルミニウムを用い、そしてアンモニウ

ム( $\text{NH}_4$ )を含む鋳化剤物質を用いたいろいろな試験により、大部分が3～8 $\mu\text{m}$ の範囲を占める1～10 $\mu\text{m}$ の大きさの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム)結晶を製造した。結晶は本質的に等軸晶系であり、エルウエル、シエル著「高温溶液からの結晶成長」1975年第219頁("Crystal Growth from High Temperature Solutions" by Elwell and Schell, 1975, page 219)の第5.8d図に示されているものに非常に類似していた。

試験のすべては、長さ6.5mで内径60cmのロータリーキルンを用いて行なわれた。

試験1～5のそれぞれにおいて、出発原料を300Kgとし約40Kg/時間の割合で供給した。試験1では原料をロータリーキルンに直接供給した。試験2～5ではドライヤーを用い、ドライヤーでの滞留時間は約1時間、ロータリーキルンでのそれは約2.5ないし4.5時間とした。試験1では滞留時間は約3時間であつた。

試験1～5の条件および得られた製品の大きさ

およびD/Hを第1表に示した。

第 1 表

試験番号	か 焼	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 中 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ の 重量%として)	鋳 化 剤		$\text{Al}(\text{OH})_3$ と 鋳化剤との 混合	ドライヤー 内温度 (℃)	最高温 度(℃)	第2工程 滞留時間 (時間)	製 品	
			化合物	重量%					結晶の80% の大きさ ( $\mu\text{m}$ )	D/H ≤
1	単一工程	0.1	$\text{NH}_4\text{BF}_4$	0.1	130℃で $\text{Al}(\text{OH})_3$ 乾燥後	...	1200	2.5	2～4	1.5～2
2	2工程	0.1	$\text{NH}_4\text{OCl}$ $\text{NH}_4\text{BF}_4$	0.03 0.03	乾燥後	400	1200	4.5	1～4	1～2
3	2工程	0.05	$\text{NH}_4\text{BF}_4$	1.0	乾燥前	400	1400	3.5	8～10	1～1.5
4	2工程	0.1	$\text{NH}_4\text{F}$ $\text{B}_2\text{O}_3$	0.075 0.075	乾燥後	200	1200	2.5	3～5	1.5～2
5	2工程	0.1	$\text{NH}_4\text{BF}_4$	0.1	乾燥後	200	1350	3.5	4～6	1～1.5

結晶は、ラップ仕上とつや出し研磨用途およびセラミック工業における用途に適している。試験5の製品の密度(ドイツ規格DIN53194による)(実験用振動ミルで凝集体を粉砕してから詰めたもの)は $2.200\text{ Kg/m}^3$ であつた。この値は類似した結晶の大きさで商業上有用なアルミナ製品のそれよりも約40%高い。

すべての試験において、か焼の終つた製品はX線研究によつて期待されたように、ほとんどがコランダム $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみからなることが示された。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の線200(CuK,  $d = 11.3\text{ \AA}$ )はすべてのサンプルにおいて微弱で漸く見得るのみであつた。別に結晶に不均質なところはなかつた。この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折線はすべてシャープで欠陥のない結晶のしるしであると判断された。第2図は試験2からのサンプルを6000倍の倍率で示したものである。

酸化アルミニウム処理工業すなわちセラミック特にオキシ・セラミック工業また耐火物製品の製造においては、出来るだけ密度を高く詰め込める

材料を求める一般的な要望がある。本発明による方法によつてつくられる製品はこの分野向けとして例外なく十分に好適なものである。

#### 4. [図面の簡単な説明]

第1図は、本発明の方法を図解的に示した工程図である。

第2図は、本発明の実施例における製品サンプルの6000倍拡大写真である。

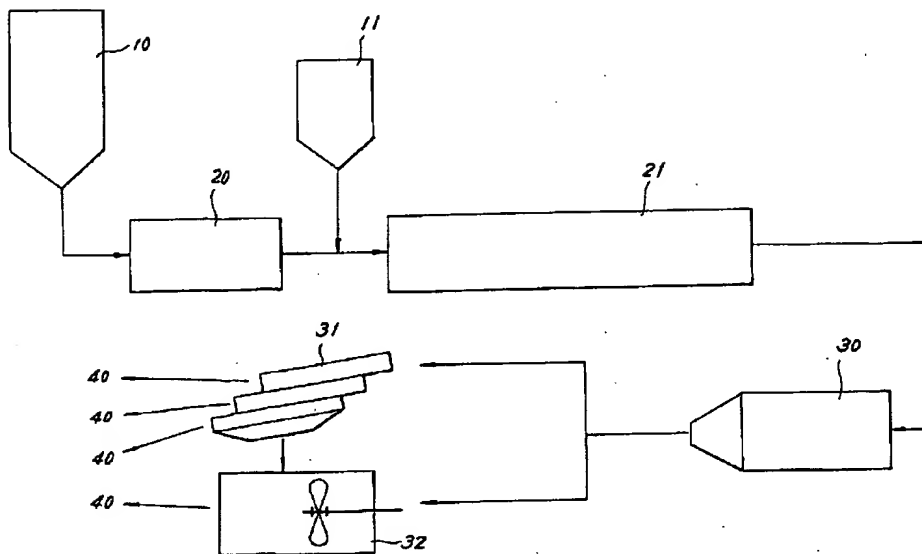
10、11・・・サイロ、20・・・ドライヤー、21・・・か焼炉、30・・・粉砕機、31・・・筒、32・・・風筒分離機、40・・・単結晶粒子

特許出願人 スイス・アルミニウム・リミテッド

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三

(外4名)

## 第1図



昭和58年12月4日

特許庁長官 若杉和夫 殿

Fig. 2



1. 事件の表示

昭和58年 特許 願第 154742 号

2. 発明の名称

結晶アルミナの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 スイス・アルミニウム・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正命令の日付 昭和58年11月29日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の〔図面の簡単な説明〕の欄

7. 補正の内容

明細書第15頁7～8行目「第2図は、……拡大写真である」とある記載を次の通り訂正する。

「第2図は、本発明の実施例における $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製品サンプルの結晶構造を示す6000倍拡大写真である。」